

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. August 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/070982 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 290/04**,
2/00, C09D 151/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000311

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Januar 2005 (14.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004003262.9 21. Januar 2004 (21.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MICHL, Kathrin**
[DE/DE]; Marienstr.18, 67063 Ludwigshafen (DE).
GERST, Matthias [DE/DE]; Am Herzel 40, 67433
Neustadt (DE). **HEISCHKEL, Yvonne** [DE/DE]; Nieder-
feldstr.29, 68199 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**;
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMALLY POLYMERISABLE MIXTURES OF MULTIFUNCTIONAL MACROMONOMERS, POLYMERISA-
TION INITIATORS, AND THE USE OF SAID MIXTURES AS BINDING AGENTS FOR SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: THERMISCH POLYMERISIERBARE MISCHUNGEN AUS MULTIFUNKTIONELLEN MAKROMONO-
MEREN UND POLYMERISATIONSINITIATOREN UND IHRE VERWENDUNG ALS BINDEMittel FÜR SUBSTRATE

(57) Abstract: The invention relates to thermally polymerisable mixtures consisting of multifunctional macromonomers containing
at least one radically polymerisable group. The invention also relates to polymerisation initiators and the use of said mixtures as
binding agents for substrates, especially as binding agents for glass fibres, rock wool, synthetic fibres and for core sand binding.

(57) Zusammenfassung: Thermisch polymerisierbare Mischungen aus multifunktionellen Makromonomeren, die mindestens eine
radikalisch polymerisierbare Gruppe enthalten, und Polymerisationsinitiatoren und Verwendung dieser Mischungen als Bindemittel
für Substrate, insbesondere als Bindemittel für Glasfasern, Steinwolle, Naturfasern, Kunstfasern und zur Kernsandbindung.



WO 2005/070982 A2

Thermisch polymerisierbare Mischungen aus multifunktionellen Makromonomeren und Polymerisationsinitiatoren und ihre Verwendung als Bindemittel für Substrate

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft thermisch polymerisierbare Mischungen aus multifunktionellen Makromonomeren und Polymerisationsinitiatoren und ihre Verwendung als Bindemittel für Substrate.

- 10 Aus der US-A-5 275 874 ist die Herstellung von Isoliermaterialien aus Glasfasern bekannt, wobei man die Glasfasern mit Hilfe eines durch Einwirkung von UV-Strahlung polymerisierbaren Bindemittels auf Basis von Methacrylat oder Maleat aneinander bindet. Um eine möglichst gleichmäßige Härtung des Binders zu erreichen, ist es erforderlich, die mit dem Bindemittel behandelten Glasfasern längere Zeit der UV-Strahlung
- 15 auszusetzen. Dadurch wird jedoch das Bindemittel, das sich an der Oberfläche der zu bestrahlenden Mischung aus Glasfasern und Bindemittel befindet, geschädigt.

- US-A-6,221,973 offenbart eine formaldehydfreie, vernetzbare wässrige Zusammensetzung aus einer Polysäure, einem Polyol und einem phosphorhaltigen Reaktionsbeschleuniger zur Anwendung als Bindemittel für hitzebeständige Nonwovens, z.B. Glasfasern.
- 20

- EP-A-0 990 727 offenbart Bindemittel für Mineralfasern aus einem niedermolekularen Polycarboxypolymer und einem Polyol, wobei der pH des Bindemittels nicht größer als 3,5 ist.
- 25

- US-A-5,932,665 offenbart Bindemittel auf Polycarboxypolymerbasis, wobei bei diesem System durch Einstellen des Molekulargewichtes und der Copolymerzusammensetzung bei niedrigeren Temperaturen gehärtet werden kann, als bei vergleichbaren Systemen aus Homopolyacrylsäuren.
- 30

- WO-A-97/31036 beschreibt formaldehydfreie, wässrige Bindemittel aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure und einem Alkanolamin als Beschichtungsmittel, Imprägniermittel und Bindemittel für Faservliese.
- 35

- Bei dem aus der DE-A-44 10 020 bekannten Verfahren zur Polymerisation von Substanzen in Fasermaterialien wie insbesondere von Bindemittel in Mineralfasermaterial für Dämmzwecke, unterwirft man das mit Bindemittel behandelte Fasermaterial einer
- 40 Bestrahlung mit Elektronenstrahlen. Als Bindemittel kommen beispielsweise Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül enthalten, z.B. Hexan-1,6-dioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacylat oder ethoxyliertes Pentaerythritetraacylat.

Aus der DE-A-44 21 254 ist ein Verfahren zum Polymerisieren von Präpolymeren in Fasermaterialien zur Herstellung von Mineralwollematerialien für Dämmzwecke bekannt, wobei man das Fasermaterial mit Präpolymeren imprägniert und das so beschichtete Fasermaterial in einer bestimmten Dicke kurzzeitig einer UV-Strahlung mit einer hohen Intensität mit der Maßgabe aussetzt, dass eine vollständige Polymerisation der Präpolymeren erfolgt und dass eine Degradation von organischen Stoffen an der Oberfläche des beschichteten Fasermaterials vermieden wird. Als Präpolymer kommen multifunktionelle Acryl- bzw. Methacrylverbindungen in Betracht, z.B. Oligomere oder Polymere mit polymerisierbaren, ungesättigten funktionalen Gruppen wie Acrylat-, Methacrylat-, Vinyl-, Vinylether-, Allyl- oder Maleatgruppen, die im Sinne einer Kettenerweiterung und/oder Quervernetzung reagieren. Das Bindemittel kann ein Gemisch aus solchen Oligomeren sein und einen Photoinitiator enthalten.

Bei den Verfahren, bei denen die Polymerisation von Bindemitteln wie Monomeren oder Präpolymeren, in einer Fasermatrix mit Hilfe einer Strahlenhärtung erfolgt, kann das mit Bindemittel beschichtete Fasermaterial nur in einer solchen Dicke gehärtet werden, wie die Strahlung in das Material eindringt. Da die Strahlung mit zunehmender Dicke der Schicht stark abnimmt, ist jedoch mit einer ungleichmäßigen Polymerisation der Monomeren bzw. der Präpolymeren zu rechnen, wenn nicht bestimmte aufwendige Maßnahmen getroffen werden.

Aus der WO-A-91/10713 ist eine wässrige Beschichtungsmittelzusammensetzung bekannt, die insbesondere zur Beschichtung von Finish-Folien und Endloskanten verwendet wird. Sie besteht aus zwei Lackkomponenten I und II, wobei die Lackkomponente I mindestens ein wasserverdünnbares Melamin- und/oder Harnstoffharz, mindestens einen hydroxylgruppenhaltigen Polyester sowie gegebenenfalls Pigmente, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, sowie Verdünnungsmittel und die Lackkomponente II einen sauren Härtungskatalysator enthält. Die in den Zusammensetzungen enthaltenen Melamin- und/oder Harnstoffharze enthalten einkondensierten Formaldehyd, der beispielsweise bei thermischer Beanspruchung der Beschichtungsmittel in geringem Maße abgespalten werden kann.

Aus der EP-A-0 279 303 sind strahlungshärtbare Acrylate bekannt, die durch Umsetzung von (A) einem Äquivalent eines 2- bis 6-wertigen oxalkylierten C_2 - bis C_{10} -Alkohols mit (B) 0,05 bis 1 Äquivalent einer 2- bis 4-wertigen C_3 - bis C_{36} -Carbonsäure oder deren Anhydride und (C) 0,1 bis 1,5 Äquivalenten Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie anschließende Umsetzung der überschüssigen Carboxylgruppen mit der äquivalenten Menge einer Epoxyverbindung erhältlich sind. Die so hergestellten Acrylate werden gegebenenfalls mit Reaktivverdünnern wie 4-tert.-Butylcyclohexyl-acrylat oder Hexandioldiacrylat versetzt und als Beschichtungs- und Überzugsmittel verwendet. Sie können dazu mit Hilfe eines Dispergiermittels in Wasser dispergiert und in

Form von wässrigen Dispersionen beispielsweise auf Faservliese aufgetragen und durch Einwirkung von Elektronenstrahlen oder nach Zusatz von Photoinitiatoren durch Bestrahlen mit UV-Strahlen gehärtet werden vgl. auch DE-A-28 53 921.

- 5 Strahlungshärtbare Umsetzungsprodukte aus Acrylaten und Epoxidverbindungen wie epoxidierte Olefine oder Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, sind aus der EP-A-0 686 632 bekannt. Außerdem sind strahlungshärtbare Urethanacrylate bekannt, vgl. die ältere, nicht vorveröffentlichte DE-Anmeldung 102 59 673.
- 10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, formaldehydfreie Bindemittel für faserige und/oder körnige Substrate wie Glasfasern, Steinwolle, andere Kunst- und Naturfasern und Sand zur Herstellung von Formkörpern wie insbesondere Matten oder Platten zur Verfügung zu stellen. Die Bindemittel sollen den Formkörpern eine hohe mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit verleihen.
- 15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit thermisch polymerisierbaren Mischungen aus multifunktionellen Makromonomeren, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe enthalten, und Polymerisationsinitiatoren. Die Makromonomeren enthalten beispielsweise als radikalisch polymerisierbare Gruppen Acrylat-, Methacrylat-, Maleat-, Vinylether-, Vinyl- und/oder Allylgruppen.
- 20 Als multifunktionelle Makromonomere kommen Präpolymere in Betracht, die beispielsweise aus den zum Stand der Technik genannten Literaturstellen EP-A-0 279 303, EP-A-0 686 621, DE-A-44 21 254 und der älteren DE-Anmeldung 102 59 673 bekannt sind. Die multifunktionellen Makromonomeren enthalten mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe, die beispielsweise ausgewählt ist aus Acrylat-, Methacrylat-, Maleat-, Vinylether-, Vinyl- und Allylgruppen. Der Doppelbindungsgehalt der Makromonomeren beträgt beispielsweise 0,1 bis 1,0 mol/100 g, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 mol/100 g Makromonomer (100%ig). Dementsprechend haben die Makromonomeren
- 30 beispielsweise eine Funktionalität von 1,5 bis 7,0, insbesondere von 1,6 bis 5,0 pro Molekül. Sofern die Makromonomeren mehr als eine funktionelle Gruppe enthalten, so können diese Gruppen gleich oder verschieden sein. Die Molmassen M_w der Makromonomeren beträgt beispielsweise 300 bis 30 000, vorzugsweise 500 bis 20 000 g/mol.
- 35 Multifunktionelle Makromonomere sind beispielsweise erhältlich durch Kondensation von di- oder multifunktionellen Polyolen, die 2-30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid enthalten können mit Polycarbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden und/oder difunktionellen Alkoholen (C_2 - C_{18}) und/oder Alkanolaminen, die mindestens zwei OH-
- 40 Gruppen im Molekül enthalten, mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren.

Beispiele für ethylenisch ungesättigte C₃- bis C₅-Carbonsäuren sind z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Ethylacrylsäure und Vinyllessigsäure, bevorzugt Acrylsäure und Methacrylsäure. Bevorzugte Polycarbonsäuren sind ungesättigte C₄- bis C₃₆-Dicarbonsäuren, z.B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, Adipinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, oder Dialkylester der genannten Säuren oder Trimellitsäure. Bevorzugt eingesetzte Carbonsäureanhydride sind Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid. Überschüssige Säure im Reaktionsprodukt wird entfernt, entweder durch Neutralisation und Auswaschen mit Wasser oder durch Umsetzung mit Epoxiden unter Katalyse (tertiäre Amine, Ammoniumsalze) zu Epoxidacrylaten, welche im Reaktionsgemisch verbleiben.

Die Reaktionsprodukte können dann mit einem Polyisocyanat, z.B. 2,4 Toluoldiisocyanat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kettenverlängerers wie Hydroxyethylacrylat unter Bildung von Acrylat- und Polyurethangruppenenthaltenden Makromonomeren umgesetzt werden.

Als Diole werden bevorzugt Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole, die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten enthalten. Beispiele für Polyole sind Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit. Die Diole und Polyole können gegebenenfalls mit Ethylenoxid oder Propylenoxid zu Polyethern umgesetzt sein. Pro OH-Gruppe der Diole bzw. Polyole verwendet man dabei bis zu 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, meistens 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10 mol Ethylenoxid bzw. Propylenoxid. Zu OH-Gruppen enthaltenden Polyestern gehören auch Polycaprolactondiole und -triole.

Bei der Veresterung von hydroxylgruppenhaltigen Polyestern mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist es auch möglich, diese Säuren zusammen mit den Ausgangsstoffen für die Herstellung der OH-Gruppen enthaltenden Polyester z.B. Dicarbonsäuren oder deren Anhydride und Diole bzw. Polyole vorzulegen und diese Ausgangsstoffe zusammen mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in einer Stufe zu kondensieren.

Bei der Veresterung der OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure werden bevorzugt 0,1 bis 1,5, insbesondere 0,5 bis 1,4 und ganz besonders bevorzugt 0,7 bis 1,3 Äquivalente Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, bezogen auf 1 Hydroxylgruppenäquivalent der Hydroxyverbindung eingesetzt.

Die Umsetzung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit den Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen erfolgt z.B. in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators wie Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Die Veresterung kann auch in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs vorgenommen werden, der mit Wasser ein aze-

- otropes Gemisch bildet. Das bei der Veresterung entstehende Wasser wird dann zweckmäßigerweise aus dem Reaktionsgemisch azeotrop abdestilliert. Nach Abschluß der Veresterung kann das Lösemittel aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden, vorzugsweise führt man die Destillation unter vermindertem Druck durch, um eine thermische Schädigung des Reaktionsprodukts zu vermeiden.

Bevorzugt eingesetzte multifunktionelle Makromonomere sind z.B. dadurch erhältlich, dass man

- 10 a) 0,5-2,0 Äquivalente eines 2- bis 6-wertigen oxalkylierten Alkohols mit
- b) 0 bis 1 Äquivalente einer 2- bis 4wertigen C₃- bis C₁₆-Carbonsäure und/oder deren Anhydride und
- c) 0,1 bis 1,5 Äquivalente Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
- d) 0 bis 1 Äquivalente Diol

- 15 gleichzeitig miteinander umgesetzt und das so erhaltene Reaktionsprodukt anschließend mit einer Epoxidverbindung zur Reaktion bringt.

- Geeignete Epoxidverbindungen haben mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei oder drei Epoxidgruppen im Molekül, z.B. epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole. Solche Produkte sind handelsüblich, z. B. Polyglydicylverbindungen vom Bisphenol-A-Typ und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole wie Butandiol, Glycerin oder Pentaerythrit, wie Epikote®812 (Epoxidwert: ca. 0,67), Epikote 828 (Epoxidwert: ca. 0,53) und Epikote 162 (Epoxidwert: ca. 0,61).

- Die Epoxidverbindungen werden dem in der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsprodukt im allgemeinen in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsprodukt der ersten Stufe, zugegeben. Besonders bevorzugt setzt man äquimolare Mengen an Epoxidverbindungen, bezogen auf die noch im Reaktionsprodukt der ersten Stufe vorhandenen Mengen an Säureäquivalenten ein. Bei der Umsetzung mit Epoxidverbindungen in der zweiten Stufe der Reaktion wird überschüssig eingesetzte bzw. nicht umgesetzte Säure, insbesondere Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, daneben aber auch z.B. noch im Gemisch als Ausgangsstoff vorhandene Dicarbonsäure oder entstandene Monoester von Dicarbonsäuren mit einer freien Säuregruppe als Epoxidester gebunden. Die Umsetzung mit Epoxidverbindungen erfolgt vorzugsweise bei 90 bis 130, vorzugsweise bei 100 bis 110°C. Die Umsetzung wird solange durchgeführt, bis das Reaktionsgemisch eine Säurezahl unterhalb von 10, insbesondere unterhalb von 5 mg KOH/g aufweist. Die Umsetzung der Epoxidverbindungen mit den Säuregruppen der in der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsprodukten erfolgt gemäß dem Stand der Technik vorzugsweise in Gegenwart von quaternären Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, vgl. EP-A-0 686 621. Sie werden in

Mengen von beispielsweise 0,01 bis 5, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Epoxidverbindungen eingesetzt.

5 Weitere multifunktionelle Makromonomere sind beispielsweise dadurch herstellbar, dass man die oben beschriebenen multifunktionellen Makromonomeren nach der Umsetzung mit einer Epoxidverbindung noch mit einem Polyisocyanat beispielsweise 2,4-Toluoldiisocyanat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kettenverlängerers wie Hydroxyethylacrylat unter Bildung von Acrylat- und Polyurethangruppen enthaltenden Makromonomeren umsetzt.

10

Die multifunktionelle Gruppen enthaltenden Makromonomeren werden in den meisten Fällen in Gegenwart von Inhibitoren hergestellt, um eine vorzeitige Polymerisation der Monomeren zu verhindern. Sie werden erfindungsgemäß mit Polymerisationsinitiatoren gemischt, die durch Erhitzen z.B. auf Temperaturen oberhalb von 40°C, vorzugsweise 15 oberhalb von 50°C, in Radikale zerfallen und dadurch die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen initiieren (sogenannte thermische Polymerisationsinitiatoren). Die erfindungsgemäßen Mischungen aus multifunktionellen Makromonomeren und Polymerisationsinitiatoren enthalten, jeweils bezogen auf die Feststoffe, 0,05 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% mindestens eines thermischen Polymerisationsinitiators und 99,95 bis 85, vorzugsweise 99,5 bis 90 Gew.-% an multifunktionellen Makromonomeren. Besonders bevorzugt sind solche Mischungen, die 1,0 bis 5,0 Gew.-% mindestens eines Polymerisationsinitiators enthalten, der beim Erhitzen der Mischungen in Radikale zerfällt und dadurch die Polymerisation der Makromonomeren initiiert.

25

Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxidisulfate, Percarbonate, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Dilauroylperoxid, 30 Methylethylketonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxidisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2- 35 (Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure).

40

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxidisulfat. Für die Polymerisation in wässrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Solche Redox-Initiatorsysteme enthalten mindestens eine peroxidhal-

- tige Verbindung in Kombination mit einem Redox-Coinitiator z.B. reduzierend wirkenden Schwefelverbindungen, beispielsweise Bisulfite, Sulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen. So kann man Kombinationen von Peroxodisulfaten mit Alkalimetall- oder Ammoniumhydrogensulfiten einsetzen, z.B. Ammoniumperoxodisulfat und Ammoniumdisulfid. Die Menge der peroxidhaltigen Verbindung zum Redox-Coinitiator beträgt beispielsweise 30:1 bis 0,05:1.

- In Kombination mit den Initiatoren bzw. den Redoxinitiatorsystemen können zusätzlich Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden, z.B. Salze von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadium und Mangan. Geeignete Salz sind z.B. Eisen-II-sulfat, Kobalt-II-chlorid, Nickel-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid. Bezogen auf Monomeren wird das reduzierend wirkende Übergangsmetallsalz in einer Konzentration von 0,1 ppm bis 1 000 ppm eingesetzt. So kann man Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit Eisen-II-Salzen einsetzen, wie beispielsweise 0,5 bis 30 % Wasserstoffperoxid und 0,1 bis 500 ppm Mohrsches Salz.

- Auch bei der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln können in Kombination mit den obengenannten Initiatoren Redox-Coinitiatoren und/oder Übergangsmetallkatalysatoren mitverwendet werden, z.B. Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch lösliche Komplexe von Schwermetallen, wie Kupfer, Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel und Chrom. Die üblicherweise verwendeten Mengen an Redox-Coinitiatoren bzw. Übergangsmetallkatalysatoren betragen hier üblicherweise etwa 0,1 bis 1 000 ppm, bezogen auf die eingesetzten Mengen an Monomeren.

- Die formaldehydfreien Mischungen aus multifunktionellen Makromonomeren und thermischen Polymerisationsinitiatoren können gegebenenfalls zusätzlich noch mindestens einen üblichen Zusatz in den üblichen Mengen enthalten, z.B. Emulgatoren, Pigmente, Füllstoffe, Härtungsmittel, Antimigrationsmittel, Weichmacher, Biozide, Farbstoffe, Antioxydationsmittel und Wachse. Die Mengen an üblichen Zusatzstoffen betragen beispielsweise 0,5 bis 20 Gew.-%.

- Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von thermisch polymerisierbaren Mischungen aus multifunktionellen Makromonomeren, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe enthalten, und Polymerisationsinitiatoren als Bindemittel für Substrate. Beispiele für faserförmige Substrate sind Glasfasern, Steinwolle, Naturfasern wie Baumwolle, Fasern aus Holz und Sisal, Kunstfasern wie Fasern aus Polyester, Polyacrylnitril und Nylon. Die thermisch polymerisierbaren Mischungen eignen sich außerdem zur Bindung von körnigen Substraten, wie beispielsweise Kernsand. Je nach Formgebung erhält man Formkörper verschiedener Gestalt, z.B. Vliese, Matten, Platten oder anders geformte Gegenstände. Die Substrate werden beispielsweise mit den thermisch polymerisierbaren Mischungen imprägniert, indem man Lösungen oder Dispersionen der Mischungen auf ein Substrat aufsprüht oder es darin taucht und die überschüssige Bindemittellösung bzw. Dispersion des

taucht und die überschüssige Bindemittellösung bzw. Dispersion des Bindemittels abtropfen lässt. Das Verfestigen der beschichteten bzw. imprägnierten Substrate geschieht durch Erhitzen auf eine Temperatur, bei der die erfindungsgemäßen Mischungen polymerisieren. Diese Temperatur ist abhängig von der jeweiligen Zerfallscharakteristik des Polymerisationsinitiators, der in den Mischungen enthalten ist. Meistens werden die mit den erfindungsgemäßen Mischungen beschichteten bzw. imprägnierten Substrate auf Temperaturen in dem Bereich von 160 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C erhitzt. Die Erhitzungsdauer hängt von verschiedenen Faktoren wie Dicke der Schicht, Art der Makromonomeren und Zerfallstemperatur des Polymerisationsinitiators ab. Sie beträgt beispielsweise 2 bis 90, vorzugsweise 2 bis 30 Minuten.

Bezogen auf das Gewicht der Substrate verwendet man beispielsweise 2 bis 35, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mischungen als Bindemittel. Man erhält Formteile, die sowohl im Feuchtklima als auch bei erhöhter Temperatur eine hohe mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit aufweisen.

Gebundene Vliese werden beispielsweise als Isoliermaterial in Form von Bahnen oder Platten im Bausektor verwendet. Die erfindungsgemäßen Bindemittel eignen sich außerdem zur Herstellung von Topfreinigern und Topfkratzern auf Basis von gebundenen Faservliesen.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

Beispiel 1

390 g Wasser und 180 g eines polymeren Dispergierhilfsmittels (30 %-ige wässrige Lösung eines Copolymerisats enthaltend N-Vinylpyrrolidon-, Vinylacetat- und Versäurevinylester-Einheiten mit einer Auslaufzeit von ca. 80 s gemessen mit Fordbecher 5 nach DIN 53211) wurden in einem mit einem Rührer versehenen Gefäß vorgelegt und unter Rühren mit 450 g eines Polyesteracrylats gemischt, das gemäß Beispiel 1 der EP-A-0 279 303 hergestellt worden war (Polyesteracrylat hergestellt durch Kondensation von ethoxyliertem Trimethylolpropan mit einer OH-Zahl von 630 mg KOH/g, Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure und anschließende Umsetzung mit dem Diglycidylether von Bisphenol A).

Man erhielt 1000 g einer wässrigen Dispersion mit einer Viskosität von 250 mPas. Die Dispersion wurde mit 2 %, bezogen auf Feststoffgehalt, t-Butylperbenzoat abgemischt.

Beispiel 2

In einer mit einem Rührer und einem Wasserabscheider ausgestatteten Apparatur wurden 1170 g im molaren Verhältnis 3:1 propoxiliertes und ethoxiliertes Trimethylolpropan mit einer OH-Zahl von 480 mg KOH/g, 900 g Acrylsäure und 9 g konzentrierter Schwefelsäure, 560 g Cyclohexan in Anwesenheit von 1,9 g t-Butyl-p-kresol, 1,9 g Triphenylphosphit, 1,9 g hypophosphoriger Säure (50 % in Wasser), 5,6 g 4-Methoxyphenol und 0,2 g Phenothiazin aufgeheizt. Innerhalb von 8 Stunden wurden 200 g Wasser ausgekreist. Anschließend destillierte man das Lösemittel im Vakuum (20 mbar) bei 100 °C ab. Nach der Destillation betrug die Säurezahl des Harzes ca. 1 mg KOH/g. Es hatte eine Viskosität von 90 mPas nach DIN 53019. Das so erhaltene Polyetheracrylat-Harz wurde anschließend mit 2 % t-Butylperbenzoat abgemischt.

Beispiel 3

In einer mit einem Rührer und einem Wasserabscheider ausgestatteten Apparatur wurden 470 g ethoxyliertes Pentaerythrit mit einer OH-Zahl von 620 mg KOH/g, 440 g Acrylsäure und 2,5 g konzentrierter Schwefelsäure, 300 g Methylcyclohexan in Anwesenheit von 1 g t-Butyl-p-kresol, 1 g Triphenylphosphit, 1 g hypophosphoriger Säure (50 % in Wasser), 3 g 4-Methoxyphenol und 0,1 g Phenothiazin aufgeheizt. Nach einer Reaktionszeit von 8 Stunden wurden 84 g Wasser ausgekreist und 14 g einer 75 %igen wässrigen Tetra(n-butyl)ammoniumbromidlösung zugegeben. Das Lösemittel wurde anschließend im Vakuum (20 mbar) bei 112 °C abdestilliert. Die Säurezahl nach der Destillation betrug ca. 80 mg KOH/g. Die überschüssige Acrylsäure wurde mit 200 g Bisphenol-A-diglydylether, Epoxidgehalt ca. 5,4 mol/kg, bei einer Temperatur von 105 -110 °C 6 Stunden umgesetzt. Die Säurezahl des erhaltenen Polyetheracrylats betrug < 5 mg KOH/g. Die Viskosität des Harzes betrug 1,0 Pas nach DIN 53019. Das Harz wurde mit 2 % t-Butylperbenzoat abgemischt.

Beispiel 4

In einer mit einem Rührer und einem Wasserabscheider ausgestatteten Apparatur wurden 1039,0 g eines ca. 15-fach ethoxylierten Trimethylolpropans mit 304,0 g Acrylsäure und 6,1 g Schwefelsäure (96%) in 450,0 g Methylcyclohexan bei einer Innentemperatur von 98 bis 105 °C verestert. Die Stabilisierung erfolgte mit 1,2 g t-Butyl-p-kresol, 1,2 g Triphenylphosphit, 1,2 g hypophosphoriger Säure (50 % in Wasser), 4,0 g 4-Methoxyphenol und 0,037 g Phenothiazin. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurden 40,7 g einer 75 %igen wässrigen Tetra(n-butyl)ammoniumbromidlösung zugegeben und das Lösemittel im Vakuum (20 mbar) bei 112 °C abdestilliert. Die Säurezahl nach der Destillation betrug 25 mg KOH/g. Die OH-Zahl betrug 40 mg KOH/g. Die überschüssige Acrylsäure wurde mit 106 g Bisphenol-A-diglydylether, Epoxidgehalt ca.

5,4 mol/kg, 2 Stunden bei einer Temperatur von 105-110 °C umgesetzt. Die Säurezahl des erhaltenen Acrylats betrug 2,0 mg KOH/g, die OH-Zahl 50 mg KOH/g.

5 In einer mit einem Rührer versehenen Apparatur wurden 467,5 g des oben beschriebenen Acrylats, 30 g Hydroxyethylacrylat und 0,1 g Dibutylzinndilaureat vorgelegt und auf 56 °C erwärmt. Anschließend wurden 58,2 g 2,4-Toluoldiisocyanat innerhalb von 20 min bei einer Innentemperatur von 55 bis 65 °C zugetropft. Die Reaktion wurde bei einer Innentemperatur von 65 – 70 °C 7 Stunden fortgeführt bis der Isocyanatgehalt auf 0,5 Gew.-% gefallen war. Dann gab man 1,5 g Methanol zu und führte die Reaktion bei 10 gleicher Temperatur ca. 3 Stunden fort bis der Isocyanatgehalt unter 0,2 Gew.-% gefallen war. Das so hergestellte Urethanacrylat wurde anschließend mit 2 % t-Butylperbenzoat abgemischt.

Anwendungstechnische Prüfungen:

15

Formulierung des Bindemittels:

jeweils 1% (bezogen auf Feststoff) Silquest A-1100 (γ -Aminopropyltriethoxysilan).

Rohvlies:

20 Glasvlies ca. 50 g/m²

Verfestigung von Glasvlies mit den gemäß den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Mischungen aus multifunktionellen Makromonomeren und Peroxiden.

25 (a) mit wässrigen Bindemitteln

30 Glasvliese von 32 cm Länge und 28 cm Breite wurden in Längsrichtung über ein Endlos-PES-Siebband zunächst durch eine 20%-ige wässrige Bindemittelflotte, die jeweils eine gemäß den Beispielen 1 bis 4 hergestellte Mischung aus multifunktionellem Makromonomeren und Peroxid enthielt, und anschließend über eine Absaugvorrichtung geführt. Die Bandgeschwindigkeit betrug 0,6 m/min. Über eine verstellbare Stärke der Absaugung erfolgte die Dosierung des Naßauftrages. Im Falle eines Naßauftrages von ca. 100% erhielt man mit einer Flottenkonzentration der Mischung aus multifunktionellem Makromonomeren und Peroxid von 20% einen Trockenauftrag von 20%+-2%.

35

b) in Aceton gelöste Bindemittel

40 Das Glasvlies wurde jeweils in eine 5%-ige Lösung des Bindemittels (eine gemäß den Beispielen 1 bis 4 hergestellte Mischung aus multifunktionellem Makromonomeren und Peroxid) in Aceton gelegt. Das imprägnierte Material wurde nach dem Abtropfen der Lösung 5 min bei 60°C vorgetrocknet. Die Bindemittelmenge wurde - wie bei der wässrigen Imprägnierung - auf 20%+-2% eingestellt.

Die Aushärtung der imprägnierten Vliese erfolgte für 3 Minuten bei 200°C auf einem PES-Store als Träger in einem Mathis-Trockner (Heißluft wurde auf maximal gestellt).

5 Vorbereitung der Prüflinge:

Aus den imprägnierten Vliesen wurden jeweils 5 Prüflinge für die Prüfung der Reißkraft und 6 Prüflinge für die Prüfung der Biegesteifigkeit in Längsrichtung ausgeschnitten. Die Größe der Vliese betrug für die Prüfung der

- 10 - Reißfestigkeit bei 23°C ohne weitere Behandlung („trocken“) 240 x 50mm
- Reißfestigkeit nach Lagerung für 15 min in 80°C warmem Wasser („naß“) 240 x 50mm
- Reißfestigkeit bei 180°C („heiß“) 200 x 50mm
- der Biegesteifigkeit 70x30mm.

15

Prüfungen:

(a) Reißfestigkeiten

- 20 Die Angabe der gemittelten Prüfwerte erfolgte in N/5cm, die Einspannlänge betrug für die Prüfung der Reißfestigkeit „trocken“ und „naß“ 200mm, für die Prüfung der Reißfestigkeit „heiß“ 140mm. Die Abzugsgeschwindigkeit wurde auf 25 mm/min eingestellt. Bei der Messung „heiß“ wurde die Probe in einer Probenkammer innerhalb einer Minute auf 180°C erhitzt. Nach einer weiteren Minute bei 180°C wurde die Reißkraft bestimmt.
- 25 Die Reißfestigkeiten wurden gewichtskorrigiert auf 60g/m² (Berechnungsformel: $F_{\max} \cdot 60 \text{ [g/m}^2\text{]} / \text{„Ist Gewicht“ [g/m}^2\text{]}$). Sie sind in den Tabellen angegeben.

b) Biegesteifigkeit

- 30 Der Prüfstreifen wurde jeweils in einer Klemmvorrichtung befestigt und in einem Abstand von 10 mm über eine Halterung in einem Winkel von 20° gebogen. Die Höhe des Prüfstreifens betrug 30 mm. Die gemessene Kraft stellte die Biegesteifigkeit dar. Insgesamt wurden 6 Prüflinge jeweils von der Vorder- und Rückseite vermessen und ein Mittelwert bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen angegeben.

35

Rohvlies imprägniert mit Mischung gemäß	Reißkraft „trocken“ [N/5cm]	Reißkraft „naß“ [N/5cm]	Reißkraft „heiß“ [N/5cm]	Biegesteifigkeit [mN]
Keine Imprägnierung (Vergleich 1)	64	15	44	65
Beispiel 1	88	40	44	65
Beispiel 2	118	44	47	74
Beispiel 3	129	66	71	174
Beispiel 4	96	46	61	69

Aushärtung abweichend von oben beschriebener Prozedur: 30 min bei 200°C im Trockenschrank unter Stickstoffatmosphäre

5

Rohvlies imprägniert mit Mischung gemäß	Reißkraft „trocken“ [N/5cm]	Reißkraft „naß“ [N/5cm]	Reißkraft „heiß“ [N/5cm]	Biegesteifigkeit [mN]
Beispiel 1	199	114	84	185
Beispiel 2	144	96	76	130
Beispiel 3	165	105	78	125
Beispiel 4	106	63	75	95

Patentansprüche

1. Thermisch polymerisierbare Mischungen aus multifunktionellen Makromonomeren, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe enthalten, und Polymerisationsinitiatoren.
2. Thermisch polymerisierbare Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Makromonomeren als radikalisch polymerisierbare Gruppen Acrylat-, Methacrylat-, Maleat-, Vinylether-, Vinyl- und/oder Allylgruppen enthalten.
3. Thermisch polymerisierbare Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Molmassen M_w der multifunktionellen Makromonomeren 300 bis 30 000 betragen.
4. Thermisch polymerisierbare Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Molmassen M_w der multifunktionellen Makromonomeren 500 bis 20 000 betragen.
5. Thermisch polymerisierbare Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die multifunktionellen Makromonomeren erhältlich sind durch gleichzeitige Umsetzung von
- a) 0,5-2,0 Äquivalente eines 2- bis 6-wertigen oxalkylierten Alkohols mit
- b) 0 bis 1 Äquivalente einer 2- bis 4wertigen C_3 - bis C_{16} -Carbonsäure und/oder deren Anhydride und
- c) 0,1 bis 1,5 Äquivalente Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
- d) 0 bis 1 Äquivalente Diol
- und anschließende Umsetzung des so erhältlichen Reaktionsprodukts mit mindestens einer Epoxydverbindung.
6. Thermisch polymerisierbare Mischungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die multifunktionellen Makromonomeren erhältlich sind durch nachfolgende Reaktion des mit einer Epoxidverbindung umgesetzten Reaktionsprodukts mit einem Polyisocyanat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kettenverlängerers, unter Bildung von Acrylat- und Polyurethangruppen enthaltenden Makromonomeren.
7. Thermisch polymerisierbare Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Polymerisationsinitiatoren mindestens einen Initiator aus der Gruppe der Peroxide, Hydroperoxide, Peroxidisulfate, Percarbonate, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen enthalten.

8. Thermisch polymerisierbare Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,05 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Feststoffe, eines Polymerisationsinitiators enthalten.
- 5 9. Verwendung von thermisch polymerisierbaren Mischungen aus multifunktionellen Makromonomeren, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthalten, und Polymerisationsinitiatoren als Bindemittel für Substrate.
- 10 10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die thermisch polymerisierbaren Mischungen als Bindemittel für Glasfasern, Steinwolle, Naturfasern, Kunstfaser und zur Kernsandbindung einsetzt.